

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-308040

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl.

G11B 7/26

(21)Application number : 09-130509

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 02.05.1997

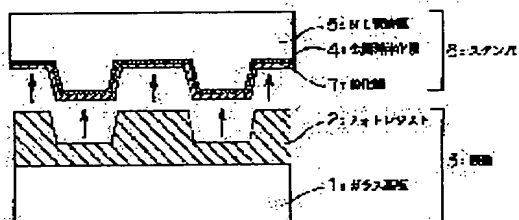
(72)Inventor : SHIBATA KIYOTO  
AMAN YASUTOMO

## (54) OPTICAL DISK STAMPER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a stamper for molding optical disks having a good releasing property from molded goods, a process for producing the same and an optical disk.

**SOLUTION:** A photoresist film 2 is applied and formed on a glass substrate 1 and is subjected to stages for laser exposure, development, etc., by which a master optical disk 3 having rugged patterns on this photoresist film 2 is obtd. Conducting films having at least a two-layered structure consisting of an oxidized film 7 and a metallic conducting film 4 adjacent thereto are formed on the surface of this master disk 3, by which the stamper 6 for molding the optical disks by electroforming is obtd. A releasing layer consisting of an org. fluorine compd. is formed via a siloxane bond on this oxidized film 7 after the stamper 6 is peeled from the master disk 3.



BEST AVAILABLE COPY

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] the micro components characterized by consisting of a super-elasticity metal with which hard anodic oxidation coatings were formed in the front face — public funds — a mold.

[Claim 2] the micro component according to claim 1 characterized by said hard anodic oxidation coatings having an inclination distribution presentation — public funds — a mold.

[Claim 3] the micro component according to claim 1 which said hard anodic oxidation coatings consist of TiN, and said TiN concentration is falling toward the interior from the surface of said hard anodic oxidation coatings, and are characterized by said super-elasticity metal consisting of a Ti alloy — public funds — a mold.

[Claim 4] said Ti alloy — aluminum:4 to 5%, V:2.5 to 3.5%, Fe:1.5 to 2.5%, Mo:1.5 to 2.5% (above, Mass%), and remainder: — the micro component according to claim 3 characterized by consisting of Ti substantially — public funds — a mold.

[Claim 5] the micro component according to claim 1 which said hard anodic oxidation coatings consist of aluminum 2O3, and said 2Oaluminum3 concentration is falling toward the interior from the surface of said hard anodic oxidation coatings, and are characterized by said super-elasticity metal consisting of an aluminum alloy — public funds — a mold.

[Claim 6] processing the front face of a substrate — micro components — public funds — the micro components characterized by imprinting said pattern through said coat to said super-elasticity metal by preparing the pattern of a mold, and forming in the front face of said pattern the hard anodic oxidation coatings which prevent a reaction with said substrate subsequently, and carrying out diffused junction of a super-elasticity metal and said coat — public funds — the manufacture approach of a mold.

[Claim 7] the micro component according to claim 6 characterized by turning and reducing the concentration of the hard morphogenetic substance of said hard anodic oxidation coatings to a super-elasticity metal side from said substrate front face — public funds — the manufacture approach of a mold.

[Claim 8] the micro component according to claim 7 characterized by said hard morphogenetic substance consisting of TiN by said substrate's consisting of Si and said super-elasticity alloy consisting of a Ti alloy — public funds — the manufacture approach of a mold.

[Claim 9] the micro component according to claim 7 characterized by said hard morphogenetic substance consisting of aluminum 2O3 by said substrate's consisting of Si and said super-elasticity alloy consisting of an aluminum alloy — public funds — the manufacture approach of a mold.

[Claim 10] the micro components of any one publication in claims 6-9 characterized by preparing said pattern by forming the resist pattern of said pattern in the front face of said substrate by the photolithography method, and removing the surface part of said substrates other than said resist pattern in the predetermined depth by etching — public funds — the manufacture approach of a mold.

[Claim 11] said Ti alloy — aluminum:4 to 5%, V:2.5 to 3.5%, Fe:1.5 to 2.5%, Mo:1.5 to 2.5% (above, Mass%), and remainder: — the micro component according to claim 8 or 10 characterized by consisting of Ti substantially — public funds — the manufacture approach

of a mold.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] a high precision with a manufacturing cost cheap [ this invention ] and -- having -- micro components with a surface degree of hardness high moreover -- public funds -- it is related with a mold and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] As micro components, there are the following, for example.

[0003] (1) the spectrum in which the diffraction grating was formed -- as shown in device drawing 10 , it is the device which carries out the spectrum of the light wave length who fulfills predetermined diffraction conditions by forming a diffraction grating in a plane in a detailed pitch, and irradiating light at this.

[0004] (2) As shown in scale drawing 11 for encoders, it is the plane scale with which detailed irregularity was formed.

[0005] (3) Form the slot which had a pitch on the full NERURENZU flat surface in the shape of a lens, and take out the light from a flat surface in the direction perpendicular to a flat surface.

[0006] (4) Form the aggregate of a detailed lens on a micro-lens flat-surface substrate, package alignment on optics is enabled, and manufacture of a compound eye lens is also possible.

[0007] Conventionally, the above-mentioned micro components were manufactured patterning and by etching at the FOTORISO process to carrying out direct cutting of the product itself by machining or glass, or silicon.

[0008] however, the above -- a spectrum -- since a processing machine very highly precise in order to machine a diffraction grating, and a processing control technique were needed in the case of a device and processing took long duration, cost was high. The same of this problem was said of micro components besides the above.

[0009] as the other manufacture approaches -- micro components -- public funds -- there was also the approach of using a mold. There were the following in the manufacture approach of this metal mold.

(1) The approach (2) LIGA process which carries out direct cutting of the product metal mold itself by machining (Lithographie Galvanoformung Abfprmung)

(3) Electric spark forming [0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there were the following problems in each above-mentioned manufacture approach.

[0011] In order that the approach by machining of (1) might have a problem in process tolerance and might acquire sufficient process tolerance, the high rigid large-sized machine was required for it. Therefore, the metal mold manufacturing cost was high.

[0012] LIGA of (2) forms a thick resist, and uses for and carries out patterning of the synchrotron orbital radiation on it, and although electroplating (electroforming) copies that resist pattern and it is manufactured, this approach needs the special and expensive facility which irradiates synchrotron orbital radiation. Moreover, product metal mold is electroplated for example, restricted to comparatively soft ingredients, such as gold and nickel.

[0013] electric spark forming of (3) -- for example, WEDG -- although it is the approach of

processing metal mold using the electrode prepared by the approach called law, consumption of an electrode is a fundamental technical problem, by processing a long duration, this approach must exchange electrodes frequently and precision cannot come out of it easily. Moreover, when electrodes are exchanged, a huge amount of metal mold manufacturing costs require. Furthermore, surface roughness of an electron discharge method is coarse because of thermoforming.

[0014] therefore, a high precision with a manufacturing cost cheap [ the purpose of this invention ] and — having — micro components with a surface degree of hardness high moreover — public funds — it is in offering a mold and its manufacture approach.

[0015]

[Means for Solving the Problem] That \*\*\*\* should be attained, this invention person etc. acquired the following knowledge, as a result of repeating research wholeheartedly.

[0016] (1) substrates, such as Si, — the etching methods, such as the photolithography method and ion irradiation, — processing it — micro components — public funds — if this pattern is imprinted into Ti alloy as a material for metal mold which prepares the pattern of a mold and has super-elasticity etc. — micro components — public funds — the knowledge that a mold could be manufactured cheaply and with high precision was acquired.

[0017] (2) However, in order to have performed the imprint of still more detailed irregularity, and the imprint of the sharp corner, it turned out only by pushing of superplastic materials that a limitation is in imprint precision. In order to solve this, by making into one the film and superplastic materials which were made to generate the film on the front face of Si mold, and pushed in and generated superplastic materials after that by the spatter etc. on it on the occasion of the above-mentioned imprint showed that the imprint of an overly detailed mold was possible.

[0018] (3) Although it is possible to form in the front face of the pattern made from Si SiO<sub>2</sub> which has the generation inhibition function of said intermetallic compound beforehand, and the SiN film in order to prevent generation of the intermetallic compound of Ti alloy and Si on the occasion of the imprint of the above (1) If TiN concentration differs in an inclination distribution presentation, i.e., the depth direction, a surface part forms the TiN film in the front face of the pattern made from Si so that it may become unalloyed Ti substantially, and Ti alloy is pushed in after that before an imprint It is highly precise and the imprint of the fine structure is attained, and moreover, since Ti alloy and unalloyed Ti are excellent in diffused-junction nature, they join Ti alloy and the TiN film firmly by diffused junction. Consequently, the metal mold made from Ti alloy with which the TiN film of a high degree of hardness was formed in the front face and which can be equal to processing of repeat use, extrusion molding, etc. is obtained. And since superplasticity forming conditions and diffused-junction conditions overlapped, the knowledge that an imprint and diffused junction could carry out at one process was acquired.

[0019] In addition, the above-mentioned super-elasticity is a phenomenon which a metallic material is narrow under a certain conditions (necking), and occasionally produces the huge elongation of \*\* 1000% hundreds of % to 1000% nothing. Therefore, if a super-elasticity phenomenon is made to discover by adding plastic working in a certain specific temperature region, as a result of entering to the details in a metallic material fang furrow, manufacture of a replica faithful to a pattern is attained. The term of the gestalt of implementation of invention explains the metallic material which has super-elasticity.

[0020] This invention is made based on the above-mentioned knowledge, and is characterized by the following.

[0021] Invention according to claim 1 has the description to consist of a super-elasticity metal with which hard anodic oxidation coatings were formed in the front face.

[0022] Invention according to claim 2 has the description for said hard anodic oxidation coatings to have an inclination distribution presentation.

[0023] In invention according to claim 3, said hard anodic oxidation coatings consist of TiN, said TiN concentration is falling toward the interior from the surface of said hard anodic oxidation coatings, and said super-elasticity metal has the description to consist of a Ti alloy.

[0024] invention according to claim 4 -- said Ti alloy -- aluminum: 4 to 5%, V:2.5 to 3.5%, Fe:1.5 to 2.5%, Mo:1.5 to 2.5% (above, Mass%), and remainder: -- it has the description to consist of Ti substantially.

[0025] In invention according to claim 5, said hard anodic oxidation coatings consist of aluminum 2O<sub>3</sub>, said 2O<sub>3</sub>aluminum concentration is falling toward the interior from the surface of said hard anodic oxidation coatings, and said super-elasticity metal has the description to consist of an aluminum alloy.

[0026] invention according to claim 6 processes the front face of a substrate -- micro components -- public funds -- it has the description by preparing the pattern of a mold and subsequently forming in the front face of said pattern the hard anodic oxidation coatings which prevent a reaction with said substrate to imprint said pattern through said coat to said super-elasticity metal by carrying out diffused junction of a super-elasticity metal and said coat.

[0027] Invention according to claim 7 has the description to turn and reduce the concentration of the hard morphogenetic substance of said hard anodic oxidation coatings to a super-elasticity metal side from said substrate front face.

[0028] In invention according to claim 8, said substrate consists of Si, said super-elasticity alloy consists of a Ti alloy, and it has the description for said hard morphogenetic substance to consist of TiN.

[0029] In invention according to claim 9, said substrate consists of Si, said super-elasticity alloy consists of an aluminum alloy, and it has the description for said hard morphogenetic substance to consist of aluminum 2O<sub>3</sub>.

[0030] Invention according to claim 10 has the description by forming the resist pattern of said pattern in the front face of said substrate by the photolithography method to prepare said pattern by removing the surface part of said substrates other than said resist pattern in the predetermined depth by etching.

[0031] invention according to claim 11 -- said Ti alloy -- aluminum:4 to 5%, V:2.5 to 3.5%, Fe:1.5 to 2.5%, Mo:1.5 to 2.5% (above, Mass%), and remainder: -- it has the description to consist of Ti substantially.

[0032]

[Embodiment of the Invention] next, the micro components by this invention -- public funds -- one embodiment of the manufacture approach of a mold is explained, referring to a drawing.

[0033] The sectional view and drawing 2 which, as for drawing 1, show Si substrate with which the photoresist was applied The sectional view and drawing 4 which show a development process the sectional view showing an exposure process, and drawing 3 R> 3 The sectional view in which the sectional view showing an etching process and drawing 5 show the formation process of the TiN film to a prototypal front face, and drawing 6 the micro components with which the sectional view showing an imprint process and drawing 7 R> 7 were manufactured by this invention -- public funds -- the sectional view in which the sectional view showing a mold and drawing 8 show an injection-molding process, and drawing 9 R> 9 are the explanatory views of diffused junction.

[0034] as the metal which has super-elasticity -- Ti alloy, aluminum alloy, Cu alloy, Mg alloy, etc. -- it is -- the inside of it -- micro components -- public funds -- although especially Ti alloy or aluminum alloy excellent in corrosion resistance is desirable since it may be exposed to a corrosive liquid and gas in case it is used as a mold, you may be the metal which has the super-elasticity besides the above other than this.

[0035] As an ingredient in which super-elasticity is shown with Ti alloy, although there is Ti-6aluminum-4V alloy, working temperature is 875 to 950 degrees C, and an elevated temperature, and there is much constraint on a facility. For example, there is constraint with the life of a fixture the expensive processing fixture which has the high temperature strength which can be equal to hot working is required, and short.

[0036] On the other hand, a Ti-4.5aluminum-3V-2Fe-2Mo alloy shows super-elasticity at the temperature of about 700 degrees C, and a facility top also tends to be used for it. Moreover, the maximum elongation of this alloy is also suitable for manufacture of more precise

components very highly before compared with extent and other ingredients in 2000%. Specifically, plastic working is performed into an inert gas ambient atmosphere with the strain rate of  $10^{-5}$ S<sup>-1</sup> to  $10^{-2}$ S<sup>-1</sup> within the limits in the temperature requirement of (-50 degrees C of (-200 degrees C of beta transformation points) to beta transformation points of this alloy).

[0037] the above-mentioned Ti alloy -- using it -- micro components -- public funds -- in order to manufacture a mold, as shown in drawing 1, a photoresist 2 is first applied to predetermined thickness on the front face of the Si substrate 1.

[0038] Subsequently, as shown in drawing 2, light is irradiated on the front face of the Si substrate 1 through a mask 3, and a mask pattern is imprinted to a photoresist 2.

[0039] Next, as shown in drawing 3, a solvent removes photoresist 2A of a part which light hit.

[0040] Next, as shown in drawing 4, the front face of the Si substrate 1 is etched into the predetermined depth by dry etching, such as ion irradiation, and the slot 4 on the resist pattern is formed in the front face of the Si substrate 1.

[0041] Although the width of face (W) of the above-mentioned slot 4 changes with applications, it is within the limits of 200 micrometers from 50nm. Although the wet etching by the solvent is sufficient as the etching method, it can perform etching with the highly precise dry etching.

[0042] next, as shown in drawing 5, the photoresist 2 which remains is removed and the TiN film 5 is vapor-deposited in predetermined thickness by sputtering to a front face -- making -- micro components -- public funds -- the pattern 6 of a mold is prepared. As shown in drawing 9, sputtering conditions are adjusted, and the TiN film 5 forms the front face which touches said titanium alloy by TiN concentration becoming low toward the surface of the side which touches the titanium alloy mentioned later so that it may become the inclination distribution presentation which serves as unalloyed ti substantially.

[0043] Next, as shown in drawing 6, the pattern 6 by which the TiN film 5 was formed in the front face is put on a pedestal 7, and the titanium alloy (V-2% Fe-2%Mo of Ti-4.5%aluminum-3%) 8 as a material for metal mold is put on a pattern 6. And it pressurizes heating a titanium alloy 8 at a heater 9, and a pattern 6 is imprinted through the TiN film 5 to a titanium alloy 8. As mentioned above, when the titanium alloy 8 of the above-mentioned presentation is heated at about 700 degrees C, super-elasticity appears and it shows unique stretch. consequently -- since a titanium alloy 8 enters to details in the slot 4 of a pattern 6 -- a replica faithful to a pattern 6, i.e., the micro components made from a titanium alloy, -- public funds -- a mold 10 is manufactured.

[0044] In addition, since Ti alloy and unalloyed ti are excellent in diffused-junction nature on the occasion of the above-mentioned imprint, as shown in drawing 9, Ti alloy and the TiN film are firmly joined by diffused junction. Consequently, the metal mold 10 made from Ti alloy with which the TiN film 5 of a high degree of hardness was formed in the front face and which can be equal to processing of repeat use, extrusion molding, etc. is manufactured. And since superplasticity forming conditions and diffused-junction conditions overlap, an imprint and diffused junction can perform them at one process. Furthermore, since metal mold materials, such as Ti alloy, are pushed in after making the hard TiN film and 2Oaluminum3 film form in a substrate, it is more highly precise and the imprint of the fine structure of nm order is attained.

[0045] If the metal mold 10 with which the TiN film 5 of a high degree of hardness was formed in the front face is set in the extrusion-molding mold 11 and injection molding of the plastics is carried out as shown in drawing 8 in order to use this metal mold 10 and to manufacture the micro components made from plastics, as shown in this drawing, the micro components 12 with which slot 12A of the above-mentioned width-of-face (W) dimension was formed can be fabricated.

[0046] Although the above is the case where the titanium alloy which has super-elasticity as a material for metal mold is used, in, using aluminum alloy which has super-elasticity for example, it forms 2Oaluminum3 film in the front face of a pattern 6. under the present

circumstances, the case where Ti alloy which have super-elasticity use when form so that the oxidation conditions of aluminum might be adjusted, 2Oaluminum concentration might become low toward a surface and a surface might serve as an inclination distribution presentation which serve as pure aluminum substantially and precision with a manufacturing cost, cheaply high almost similarly -- have -- micro components with a surface degree of hardness high moreover -- public funds -- a mold can be manufacture.

[0047]

[Effect of the Invention] The pattern of a mold is prepared. as mentioned above, the thing for which the front face of substrates, such as Si, is processed by the photolithography method, the dry etching method, etc. according to this invention -- micro components -- public funds -- subsequently On the front face of said pattern, by imprinting said pattern to metals, such as a titanium alloy which has super-elasticity, by forming hard film, such as TiN which has an inclination distribution presentation, in the depth direction precision with a cheaply high manufacturing cost -- having -- a spectrum with a surface degree of hardness high moreover -- micro components, such as a device and a scale for encoders, -- public funds -- a mold -- easy -- it can manufacture -- \*\*\*\*\* -- useful effectiveness is brought about.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-308040

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 1 1 B 7/26

識別記号

5 1 1

F I

G 1 1 B 7/26

5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-130509

(22) 出願日 平成9年(1997)5月2日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 柴田 清人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 阿萬 康知

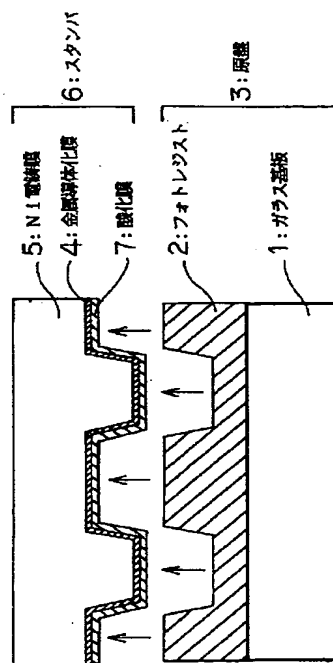
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(54) 【発明の名称】 光ディスクスタンプ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成型品との離型性が良好な光ディスク成型用スタンプとその製造方法ならびに光ディスクを提供する。

【解決手段】 ガラス基板1上にフォトリソ膜2を塗布形成し、レーザ露光、現像等の工程を経てフォトリソ膜2上に凹凸パターンを有した光ディスク原盤3を得、この原盤3の表面に酸化膜7とこれに隣接する金属導体化膜4の少なくとも2層構造の導体化膜を形成し、電铸によって光ディスク成形用スタンプ6を得、原盤3からスタンプ6を剥離後に、酸化膜7上に有機フッ素化合物からなる離型層をシロキサン結合を介して形成させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板上にフォトリソ膜を塗布形成し、レーザ露光、現像等の工程を経てフォトリソ膜上に微細な凹凸パターンを有した光ディスク原盤を得て、次に該光ディスク原盤の表面に導体化膜を形成し、該導体化膜を陰極として電鍍することによって光ディスク成型用スタンバを得るスタンバの製造方法において、

前記導体化膜を酸化膜とこれに隣接する金属導体化膜の少なくとも2層構造とし、さらに前記原盤からスタンバを剥離した後に、該酸化膜上に有機フッ素化合物からなる離型層をシロキサン結合を介して形成することを特徴とする光ディスクスタンバの製造方法。

【請求項2】 前記導体化膜を構成する前記酸化膜の膜厚を少なくとも100nm以上とすることを特徴とする請求項1記載の光ディスクスタンバの製造方法。

【請求項3】 前記導体化膜を形成する工程において、前記酸化膜を構成する金属元素とこれに隣接する金属導体化膜の金属元素とを同一の元素とし、さらに両者の界面を傾斜組成とすることを特徴とする請求項1記載の光ディスクスタンバの製造方法。

【請求項4】 前記導体化膜を形成する工程において、前記酸化膜を $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、隣接する金属導体化膜を $\text{Cr}$ と $\text{Ni}$ の2層構造とすることを特徴とする請求項1記載の光ディスクスタンバの製造方法。

【請求項5】 前記有機フッ素化合物からなる離型層を形成する工程において、水のイオンビーム照射によって前記酸化膜表面を活性化した後、有機フッ素化合物を蒸着処理することを特徴とする請求項1記載の光ディスクスタンバの製造方法。

【請求項6】 前記導体化膜を構成する酸化膜が $\text{Cr}_2\text{O}_3$ であって、前記酸化膜 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の表面を加熱しながらUV照射した後に、有機フッ素化合物を化学吸着処理することを特徴とする請求項1記載の光ディスクスタンバの製造方法。

【請求項7】 前記酸化膜 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の表面を赤外線照射により加熱することを特徴とする請求項6記載の光ディスクスタンバの製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の光ディスクスタンバの製造方法の有機フッ素化合物からなる離型層を形成する工程に用いる治具であって、スタンバを裏面と表面の外周部とで支持し、スタンバ表面と前記外周部支持治具とで形成される空間に有機フッ素化合物吸着処理液を供給して、スタンバ表面のみに該有機フッ素化合物処理を行う光ディスクスタンバの製造用治具。

【請求項9】 請求項1～7記載の製造方法により製造されたことを特徴とする光ディスク成型用スタンバ。

【請求項10】 請求項9記載の光ディスク成型用スタンバを用いて製造されたことを特徴とする光ディスク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報記録媒体の成型用スタンバ及びその製造方法および情報記録媒体に関し、とりわけ光ディスク成型用スタンバ及びその製造方法および光ディスクに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、光ディスク成型用スタンバを製造する方法としては、図5のように、ガラス基板1上にフォトリソ膜2を塗布形成し、レーザ露光、現像等の工程を経て、フォトリソ膜上に微細な凹凸パターンを有した光ディスク原盤3を作成し、次にこの光ディスク原盤3の表面に $\text{Ni}$ （ニッケル）等の金属導体化膜4を形成し、これを陰極として電鍍して $\text{Ni}$ 電鍍膜5を形成したものを原盤3から剥離することによりスタンバ61を製造する方法が一般的である。光ディスクは、このようにして得られたスタンバ61を射出成形金型に用いて製造される。

【0003】上記従来法において、光ディスクの成型時にスタンバから樹脂成型品が良好に離型できないトラブルが発生していた。即ち、信号ビットや案内溝等の形状が成型品に忠実に反転されなかったり、さらには信号ビットや案内溝の形状が崩れたり、他の信号部分にゴースト状に重なって形成されたりして、正常に信号が読み書きできない不良品が発生していた。この原因は、スタンバ表面に信号ビット等の微細な凹凸形状が多数存在するため、樹脂がこの凹凸部に流れ込んだ時に一種の嵌合状態となるためである。また、冷却によって成型品はスタンバ以上に収縮するため、結果的にこのような嵌合部間で圧縮応力が働き、離型抵抗として作用することになる。これらは主に物理的な作用によるものであるが、長時間の成形によってスタンバ表面に樹脂の低分子組成物等が徐々に付着し、これらが成型品と強固に密着しあうためという化学的な作用も考えられている。

【0004】一方、昨今においては情報の記録密度を上げるため光ディスクの信号ビットや案内溝等の寸法がさらに小さくなる傾向にある。例えば、大量のデジタル画像を出力するためのDVDの案内溝ピッチは $0.76\mu\text{m}$ （従来のCDでは $1.2\mu\text{m}$ ）である。このような光ディスクでは、スタンバと樹脂基板の微小な嵌合部が増加し、加えてスタンバと樹脂とが接する実質的な表面積も増大するため、成型品に傷をつけないような良好な離型がますます困難になりつつある。

【0005】そこで、前記のような離型不良を改善する目的で、スタンバの表面に有機フッ素化合物等の分子膜を離型層として形成する技術が開示されている。例えば、第一の改良技術として、特開平8-147769号公報や特公平8-18336号公報には、フルオロアルキルシラン $\text{SiCl}_3\text{X}$ の化学吸着によって、表面に $-\text{CF}_3$ 基を持つ単分子膜を配向させたプラスチック成形金型が提案されている。

【0006】また、第二の改良技術として、主に離型層である有機フッ素化合物をスタンプに強固に結合させる目的で、スタンプ表面に酸化物を形成した後に、フルオロアルキルシランを吸着させた金型が、特開平6-103617号公報で開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記第一の改良技術では、加水分解基にClを有するクロルシランは $\text{Si}(\text{Cl})_n\text{X}_{3-n}$ 、アルコキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n\text{X}_{3-n}$ よりも無機物表面との反応性が高く、より強固にかつ高密度に分子膜を配向できるメリットがあるものの、反応過程で塩酸 $\text{HCl}$ を発生するため、一般の鉄系金型には適応困難であるという問題があった。

【0008】一方、Niのような金属を主体とする金型ではある程度の耐食性が期待できるが、スタンプの場合、孔食によって信号ビットと同等サイズ以上の凹形状が形成されても致命的な形状不良となってしまうため、實際上スタンプへのクロルシランの適用は不可能であった。

【0009】さらに、前記第二の改良技術では、スタンプのビット形状を大きく変化させないために、成膜する酸化物の厚さは数10nmが限界と考えられる。このような薄い酸化物の場合、膜は島状構造であるため力学的には比較的脆く、成型時の射出圧力や溶融樹脂との接触、それらに伴うスタンプの変形挙動等によって、スタンプのNi面と酸化物との界面からその上部に形成されたフッ素化合物離型層ごと剥離してしまうという不具合があった。即ち、有機フッ素化合物離型層が形成された酸化物層の密着強度が不十分であるという欠点があった。

【0010】本発明は、前記のような従来技術における問題点を解決するためなされたもので、成型品との離型性が良好な光ディスク成型用スタンプとその製造方法ならびに光ディスクを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため本発明に係る光ディスクスタンプの製造方法は、ガラス基板上にフォトリソ膜を塗布形成し、レーザ露光、現像等の工程を経てフォトリソ膜上に微細な凹凸パターンを有した光ディスク原盤を得て、次に該光ディスク原盤の表面に導体化膜を形成し、該導体化膜を陰極として電鍍することによって光ディスク成形用スタンプを得るスタンプの製造方法において、前記導体化膜を酸化膜とこれに隣接する金属導体化膜の少なくとも2層構造とし、さらに前記原盤からスタンプを剥離した後に、該酸化膜上に有機フッ素化合物からなる離型層をシロキサン結合を介して形成することを特徴とする。

【0012】前記の構成によれば、アルコキシ基、クロル基、シアノ基、イソシアナト基、アミノ基等の官能基Yを有するシラン系化合物が高密度かつ強固に化学吸着

(共有結合)されて良好な離型層が形成される。しかも酸化膜があらかじめ形成されているため、原盤のビット形状に忠実な、良好な信号品質のスタンプの製造が可能になる。

【0013】本発明に係る光ディスクスタンプの製造方法は、前記導体化膜を構成する前記酸化膜の膜厚を少なくとも100nm以上とすることを特徴とする。前記の構成によれば、膜厚が十分に厚いため、酸化膜構造が緻密になるとともに密着性や機械的強度が改善され、さらにシラン化合物の吸着活性点が高密度で形成される。

【0014】本発明に係る光ディスクスタンプの製造方法は、前記導体化膜を形成する工程において、前記酸化膜を構成する金属元素とこれに隣接する金属導体化膜の金属元素とを同一の元素とし、さらに両者の界面を傾斜組成とすることを特徴とする。前記の構成によれば、酸化膜の密着力が高く、したがって境界部分からの脱落等のない、耐久性が高いスタンプの製造が可能になる。

【0015】本発明に係る光ディスクスタンプの製造方法は、前記導体化膜を形成する工程において、前記酸化膜を $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、隣接する金属導体化膜をCrとNiの2層構造とすることを特徴とする。前記の構成によれば、2層構造のうちのCrが酸化膜 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と良好な密着性を保ち、Niがその下層のCrとの良好な密着性を有し、かつ酸化膜が残りにくいため、電鍍層との密着性が改善されて耐久性が高いスタンプの製造が可能になる。

【0016】本発明に係る光ディスクスタンプの製造方法は、前記有機フッ素化合物からなる離型層を形成する工程において、水のイオンビーム照射によって前記酸化膜表面を活性化した後に、有機フッ素化合物を蒸着処理することを特徴とする。前記の構成によれば、離型膜を形成する際のシラン化合物の吸着活性点が高密度で形成され、離型効果に優れ耐久性の高いスタンプが可能になる。

【0017】本発明に係る光ディスクスタンプの製造方法は、前記導体化膜を構成する酸化膜が $\text{Cr}_2\text{O}_3$ であって、前記酸化膜 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の表面を加熱しながらUV照射した後に、有機フッ素化合物を化学吸着処理することを特徴とする。前記の構成によれば、表面により緻密なCr酸化膜の形成が可能になる。

【0018】本発明に係る光ディスクスタンプの製造方法は、前記酸化膜 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の表面を赤外線照射により加熱することを特徴とする。前記の構成によれば、直接加熱されるヒータ部分が無いゆえ、パーティクルの発生によるスタンプの欠陥発生が排除される。

【0019】本発明に係る光ディスクスタンプの製造用治具は、前記の光ディスクスタンプの製造方法の有機フッ素化合物からなる離型層を形成する工程に用いる治具であって、スタンプを裏面と表面の外周部とで支持し、スタンプ表面と前記外周部支持治具とで形成される空間

に有機フッ素化合物吸着処理液を供給して、スタンバ表面のみに該有機フッ素化合物処理を行うことを特徴とする。前記の構成によれば、酸を含む処理液にスタンバの裏面をさらして腐食させることなく、スタンバ表面にのみ離型層を形成させることが可能になる。

【0020】本発明に係る光ディスク成型用スタンバは、前記製造方法により製造されたことを特徴とする。前記の構成によれば、表面に配向された離型膜の-CF<sub>3</sub>基が他の物質の付着を妨げ、よって良好な離型性が実現される。このようにして離型不良に伴う製品不良率が減少し、かつ耐用寿命の長いスタンバが実現される。

【0021】本発明に係る光ディスクは、前記の光ディスク成型用スタンバを用いて製造されたことを特徴とする。前記の構成によれば、離型性の良好なスタンバで成形されることにより、離型時の信号ビット形状の変形が避けられ、原盤の信号ビット形状を忠実に転写した表面形状の光ディスクが得られる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明では、前記のような従来法の問題点を解決するために、電鍍の際の陰極となる導体化膜を、その表面に有機フッ素化合物がシロキサン結合によって強固にかつ高密度に結合されうための酸化膜と、これに隣接する金属導体化膜の少なくとも2層構造とし、原盤からスタンバを剥離した後に、該酸化膜上に前記有機フッ素化合物からなる離型層を形成することを特徴とする。このような製造方法によれば、十分な厚さと機械的強度及び密着性を有する酸化膜の上に有機フッ素化合物からなる離型層を形成でき、しかも原盤の信号ビット形状等を極めて忠実に反転したスタンバを得ることができる。以下、実施形態に基づいて本発明の詳細を説明する。

【0023】実施例1

図1は、本発明によるスタンバの製造方法を説明する模式断面図である。同図に示されるように、ガラス基板1上にフォトリソ膜2を塗布形成し、レーザ露光、現像等の工程を経て、フォトリソ膜2上に微細な凹凸パターンを有した光ディスク原盤3を作成する。次にこの光ディスク原盤3の表面に、反応性スパッタ法によりNi酸化物7(NiO)を100nm形成し、続いてNiの金属導体化膜4を50nm形成した。このとき、酸素ガスの分圧を徐々に減らしながら成膜を行い、Ni酸化物7と金属導体化膜4とに明確な界面が存在しないようにした。

【0024】次に、金属導体化膜4を陰極としてNi電鍍を行い、さらにフォトリソ膜2とNi酸化物7との界面からこれを剥離し、スタンバ6を得た。

【0025】次に、スタンバ6上にわずかに存在するフォトリソ膜2の残留成分を除去するために、図示していないUVアッシャー装置によりスタンバ表面をオゾンあるいは活性酸素下さらし、表面の残留有機物を除

去した。

【0026】図2は、本発明によるスタンバの製造方法を説明する全体構成図である。前記に続き、図2に示されるように、スタンバ6を真空チャンバー11導入し、真空引きした後に水のイオンビームを照射し、スタンバ6表面を活性化した。このときのイオン照射条件は、イオン照射量 $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>、加速電圧300Vとした。水のイオンビーム照射により、スタンバの酸化膜7の表面に、化学結合によって強固に結合した水酸基即ち次工程における有機フッ素化合物の化学吸着活性点を高密度に形成することができる。

【0027】次に、イオンビームの照射を止めて、真空蒸着法により有機フッ素化合物の離型層を形成した。即ち、無機物粉末やスチールウール等の金属塊にフルオロアルキルシランSiX(OR)、(Xはフルオロアルキル基、ORはアルコキシ基)を固着させた蒸着ソース8を、真空チャンバー11内で電子ビーム加熱し、対向するスタンバ6にシランを蒸着した。より具体的には、フルオロアルキルシランCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)、を用いた。

【0028】その他に、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、等のアルコキシシラン、クロル基やシアノ基、イソシアナト基、アミノ基等の官能基Yを有するフルオロアルキルシランSiX、Y<sub>2</sub>等を用いることができる。これらのフルオロアルキルシランは、無機物表面の水酸基と化学反応を起こし、シロキサン結合O-Si-Oにより強固に無機物表面に結合を形成する。

【0029】以上のようにして得られたスタンバの断面模式図を図3に示す。同図では、便宜上、離型層12の部分の特に拡大して描いているが、実際の離型層12の厚さは数nmのオーダーである。また、酸化膜7と金属導体化膜4の界面は傾斜組成になっているが、図では簡略して2層に描いてある。

【0030】本発明による光ディスクスタンバは、表面に-CF<sub>3</sub>基が配向した離型層12を有している。-CF<sub>3</sub>基のようなフルオロカーボン、フッ素の高い電気陰性度のためC-F間の結合エネルギーが大きく、化学的に極めて安定である。即ち、他の物質が化学結合的に付着することがない。また、このような分子内の強い結合に対して、分子間では極めて弱い相互作用しか持たないため、他の物質の物理的吸着や付着がなく、良好な潤滑性を発現する。このような表面特性から、本発明による光ディスクスタンバは、極めて良好な離型性を有する。

【0031】このスタンバを用いて光ディスクの射出成形を行ったところ、およそ10万枚の成形まで問題となるような離型不良は発生しなかった(メタクリル樹脂、

シリンダ温度260℃、金型温度60℃)。

#### 【0032】実施例2

実施例1において、光ディスク原盤の表面に、反応性スパッタ法によりCr酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )を100nm形成し、続けてCr金属導体化膜を20nm、さらに続けてNi金属導体化膜を30nm形成した。実施例1と同様、Cr酸化膜とCr金属導体化膜の界面は傾斜組成にしている。電鍍後、フォトレジスト膜とCr酸化膜の界面からこれを剥離し、スタンプを得た。

【0033】次に、このスタンプをUVアッシャー装置で清浄化する際、赤外線加熱により200℃に加熱しながら2時間の処理を行った。アッシャー工程でUVを照射しながらスタンプを加熱することで、アニール効果とオゾンあるいは活性酸素の酸化作用によって、表面により緻密な酸化膜が形成される。緻密な酸化膜によって、より高密度のフッ素化合物吸着活性点が得られ、同時に次のクロルシラン湿式吸着処理工程で発生する塩酸に対するスタンプの耐食性を問題ないレベルにまで改善することができる。また、赤外線を用いた加熱方法は、ヒータのような直接加熱部を持たないのでパーティクルの発生が無く、スタンプへの点欠陥等を招くことがない。

【0034】次に、有機フッ素化合物離型層の形成を図4に示す治具を用いて行った。スタンプ6は、例えばテフロン製の処理治具(側治具15、押さえ板13)で裏面より支持されており、信号ビットを有するスタンプ表面側にシラン処理液16を保持するための液溜まり空間を側治具15とで形成している。スタンプ6の裏面は電鍍Niが露出しているため、シラン処理液16にさらされることの無いようOリング14でシールがなされている。

【0035】加熱UV照射下で、スタンプを図4のような治具に取付けた後、窒素置換雰囲気中でシラン処理液を液溜まり空間に供給した。シラン処理液は、フルオロアルキルクロルシラン $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、10mMをパーフルオロヘキサンに希釈したものをを用いた。浸漬時間は室温で1時間とした。次に、余分に物理吸着したシランを除去するために、パーフルオロヘキサンでスタンプ6を洗浄し、さらに純水中で軽く揺動洗浄した後、窒素ブローで乾燥させた。このようにして得られたスタンプは、実施例1と同様に良好な離型性を有した。

【0036】本実施例ではクロルシランを用いたが、前述のアルコキシシランを使用することもできる。この場合、加水分解触媒として塩酸や酢酸等の酸を添加した処理溶液を用い、乾燥後、150℃で1時間の焼成を行う。このようなあらかじめ酸を含む処理プロセスに対しても、本方法によれば安定的に離型層を形成することができる。

#### 【0037】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の請求項1

に係る光ディスクスタンプの製造方法では、原盤から離型したときのスタンプ表面に酸化膜が形成されているため、アルコキシ基、クロル基、シアノ基、イソシアナト基、アミノ基等の官能基Yを有するフルオロアルキルシラン $\text{SiX}_3\text{Y}_n$ を高密度かつ強固に化学吸着(共有結合)させて良好な離型層をスタンプ最表面に形成することができる。しかも、該酸化膜はあらかじめ形成されているため、従来の原盤からスタンプを離型した後にこれらを成膜するものに比べ、原盤のビット形状をより忠実に反転しており、信号品質の良好なスタンプをえることができた。本製造方法によるスタンプにより、離型不良に伴う製品不良率を減らし、同時に樹脂付着物等によるスタンプの耐用寿命を大幅に延ばすことができた。

【0038】本発明の請求項2に係る光ディスクスタンプの製造方法では、導体化膜を構成する酸化膜の膜厚が100nm以上と十分に厚いため、酸化膜が緻密な膜構造をとり、酸化膜自身の密着性や機械的強度に優れるとともに、離型膜を形成する際のシラン化合物の吸着活性点を高密度で与えることが可能になる。

【0039】本発明の請求項3に係る光ディスクスタンプの製造方法では、該酸化膜を構成する金属元素とこれに隣接する金属導体化膜の金属元素とが同一元素であり、さらに両者の界面が傾斜組成となっているので、酸化膜の密着力が高く、したがってこれらの境界部分からの脱落等がなく、離型効果の耐久性が高いスタンプを得ることができる。

【0040】本発明の請求項4に係る光ディスクスタンプの製造方法では、導体化膜を構成する酸化膜が $\text{Cr}_2\text{O}_3$ なので、次のUVアッシャー工程でのオゾンあるいは活性酸素の酸化作用によって、より緻密な表面酸化層が形成されるため、シラン化合物を高密度かつ強固に形成でき、離型効果とその耐久性の高いスタンプを提供することができる。また、2層構造となっている金属導体化膜のうち、Crは前記酸化膜 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と良好な密着性を有し、Niはその下層のCrとの良好な密着性を有し、かつ電鍍の際の陰極として有害な酸化膜が残りにくいため、電鍍層との良好な密着性を与える。したがって、これらの境界部分からの脱落等がなく、よって離型効果の耐久性が高いスタンプを得ることができる。

【0041】本発明の請求項5に係る光ディスクスタンプの製造方法では、水のイオンビーム照射によって酸化膜表面を活性化するため、離型膜を形成する際のシラン化合物の吸着活性点を高密度で与えることができる。これにより、離型効果に優れ耐久性の高いスタンプを提供することができる。

【0042】本発明の請求項6に係る光ディスクスタンプの製造方法では、導体化膜を構成する酸化膜が $\text{Cr}_2\text{O}_3$ であって、該酸化膜上への有機フッ素化合物の化学吸着処理にあたり、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の表面を加熱しながらUV照射するため、表面により緻密な酸化膜が形成され

る。一般に、反応性スパッタ法に限らず、成膜したままの薄膜は多くの欠陥を含むため、そのままでは酸等に侵されやすいが、本方法によれば、加熱によるアニール効果とオゾンあるいは活性酸素による酸化作用によって、スタンプ表面に非常に緻密なCr酸化物が形成される。これにより、クロルシランのような反応過程で酸を発生するようなシランや、アルコキシシランのようなあらかじめ加水分解触媒として塩酸や酢酸等の酸を添加して用いるシランに対して、真空成膜法に比べてより安価な湿式プロセスが展開でき、しかも安定的に離型膜を形成することができる。

【0043】本発明の請求項7に係る光ディスクスタンプの製造方法では、導体化膜を構成する酸化膜Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の加熱を赤外線照射により行うため、直接加熱されるヒータ部分が無く、パーティクルの発生によるスタンプの欠陥発生を排除できる。また、ミラー等の光学系を用いて、既存のUVアッシャー装置に外部から容易にエネルギーを投入することができる。

【0044】本発明の請求項8に係る光ディスクスタンプの製造治具は、スタンプを裏面と表面の外周部とで支持し、スタンプ表面と該外周部支持治具とで形成される空間にのみシラン吸着処理液を供給するため、酸を含む処理液にスタンプの裏面をさらして腐食させることなく、スタンプ表面にのみ離型層を形成させることができる。

【0045】本発明の請求項9に係る光ディスクスタンプは、表面に-CF<sub>3</sub>基が配向した離型膜を有しているから、他の物質が化学的及び物理的に強固に付着することがなく、極めて良好な離型性を実現できる。しかも、従来の原盤からスタンプを離型した後これらを成膜したものに比べ、原盤のビット形状をより忠実に反転して\*

\*おり、良好な信号品質を有する。本発明によるスタンプにより、離型不良に伴う製品不良率を減らし、同時に樹脂等の付着物を排除することによってスタンプの耐用寿命を大幅に延ばすことが可能になる。

【0046】本発明の請求項10に係る光ディスクは、離型性の良好なスタンプにより成形されているため、離型時に信号ビット形状等が変化することが無く、したがって光ディスク原盤の信号ビット形状等を極めて忠実に転写した表面形状が得られるため、従来には無い安定した再生信号品質を有する光ディスクが得られるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるスタンプの製造方法を説明する模式断面図である。

【図2】本発明によるスタンプの製造方法を説明する全体構成図である。

【図3】本発明によるスタンプの一実施形態の模式断面図である。

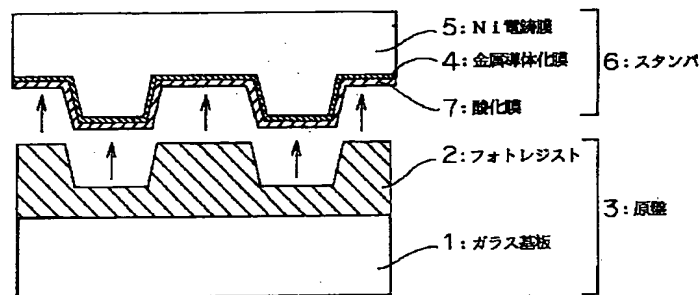
【図4】本発明によるスタンプのシラン処理治具の一実施形態の模式断面図である。

【図5】従来のスタンプの製造方法を説明する断面図である。

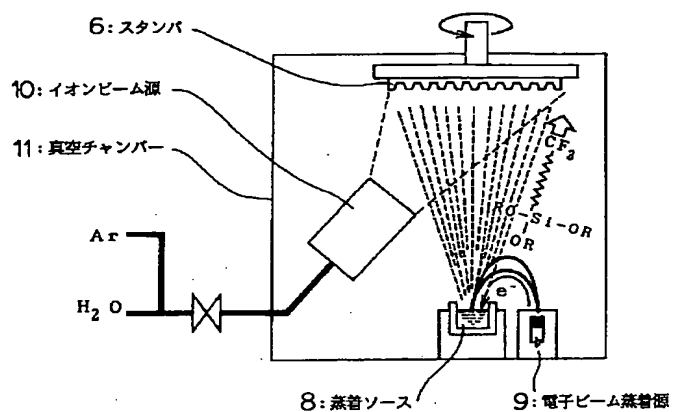
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 フォトリソグ
- 3 原盤
- 4 金属導体化膜
- 5 Ni電鍍膜
- 6 スタンプ
- 7 酸化膜

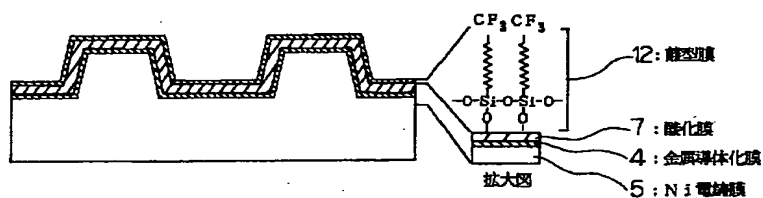
【図1】



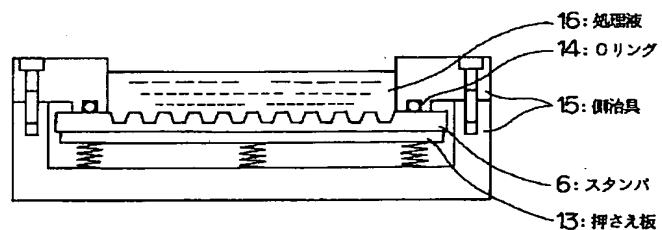
【図2】



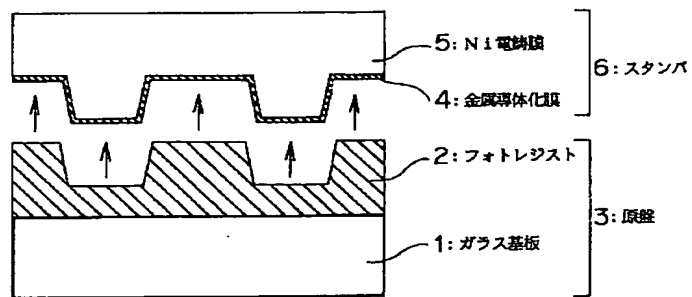
【図3】



【図4】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**